DIALOG(R) File 351: Derwent WPI (c) 2008 Thomson Reuters. All rts. reserv.

0004575026

WPI ACC NO: 1988-328067/ 198846

XRAM Acc No: C1988-145186

Mfg. fibre (sheet) used in bandages, etc. - comprises water-soluble seaweed-derived polysaccharide(s) and PVA-type resin in fibres

Patent Assignee: AGENCY OF IND SCI & TECHNOLOGY (AGEN); NIPPON SYNTHETIC CHEM IND CO (NISY)

Patent Family (2 patents, 1 countries)

Patent Application

Number Number Kind Date Kind Date Update A 19861114 198846 B A 19881011 JP 1986272700 JP 63243399 B2 19961030 JP 1986272700 JP 2548093 A 19861114 199648 E

Priority Applications (no., kind, date): JP 1986272700 A 19861114

#### Patent Details

Number	Kind	Lan	Pg	Dwg	Filing Notes	
JP 63243399	A	JA	6	0		
JP 2548093	В2	JA	5	0	Previously issued patent	JP 63243399

### Alerting Abstract JP A

Prodn. of fibre or fibre sheet consisting mainly of water-soluble seaweed-originating polysaccharides comprises compounding (A) water-soluble, acetoacetylated PVA-type resin with (B) water-soluble, seaweed-originating polysaccharide and forming the obtd. compsn. into fibres or fibre sheets.

The fibres or fibre sheets are pref. irradiated with active rays when they have water content of at least 20 wt.%. The acetoacetyl gp. content in (A) is e.g. 0.2 - 20 mol.%. (A) has deg. of saponification of e.g. 70 - 100mol.% and deg. of polymerisation of e.g. 300 - 2,000. Pref. the compounding amts. of (A) ano (B) are such that the content of the acetoacetyl gp. is 3 x 10 power(-2) to 5 x 10 power(-1) m mol/g of the total of the dry solid content of (A) and (B). Pref. (B) is alginic acid, an alkali metal alginate or their mixt.

USE/ADVANTAGE - The fibres or fibre sheets are applicable to wound covering materials, immobilised carriers for enzymes and microorganisms, and biosensors. This method does not involve harmful means for enzymes and living organisms.

Title Terms/Index Terms/Additional Words: MANUFACTURE; FIBRE; SHEET; BANDAGE; COMPRISE; WATER; SOLUBLE; SEAWEED; DERIVATIVE; POLYSACCHARIDE; PVA; TYPE; RESIN; POLYVINYL; ALCOHOL; ENZYME; CARRY

### Class Codes

International Classification (+ Attributes)

IPC + Level Value Position Status Version

D01F-0009/04 A I F R 20060101 D21H-0013/00 A I L R 20060101 D21H-0013/10 A I L R 20060101 D21H-0013/32 A I R 20060101 D01F-0009/00 C I F R 20060101 D21H-0013/00 C I L R 20060101

File Segment: CPI

DWPI Class: A11; A96; B04; D16; F01

Manual Codes (CPI/A-M): A03-A00A; A09-A; A10-E02; A12-G03; A12-V03A;

A12-W11L; B04-B02B; B04-B02C; B04-C02D; B04-C03B; B12-A07; B12-K04; D05-A01A1; D05-A01A2; D05-A01B; D05-A03A; D09-C04B; F01-D10; F02-C01; F04-E; F04-E04; F05-A06E

⑩ 日本国特許庁(JP)

① 特許出願公開

# ® 公開特許公報(A)

昭63-243399

⑤Int Cl.⁴

維別記号

厅内整理番号

④公開 昭和63年(1988)10月11日

D 21 H 5/12

A-7003-4L

審査請求 未請求 発明の数 2 (全6頁)

毎発明の名称

水溶性海藻系多糖類を主成分とする耐水性のすぐれた繊維又は繊維

シートの製造法

畄

(21)特 頭 昭61-272700

❷出 願 昭61(1986)11月14日

⑩発 明 者 小 良 生

香川県高松市花の宮町2丁目3番3号 工業技術院四国工

業技術試験所内

明 浩 ⑫発

膜

香川県高松市花の宮町2丁目3番3号 工業技術院四国工

業技術試験所内

の出願人

工業技術院長

東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

69指定代理人 の出 願 人 工業技術院四国工業技術試験所所長

日本合成化学工業株式

大阪府大阪市北区野崎町9番6号

会社

最終頁に続く

1. 発明の名称

水溶性海藻系多糖類を主成分とする耐水性のすぐれ た機維又は機維シートの製造法

- 2. 特許請求の範囲
- (1) 水溶性海藻系多糖類に水溶性アセトアセチル化ポ リピニルアルコール来樹脂を配合してなる組成物を 繊維状又は繊維シート次に皮形することを特徴とす る水溶性海窩系多糖類を主皮分とする耐水性のすぐ れた機能又は機能シートの製造法。
- (2) 水溶性海藻系多糖類に水溶性アセトアセチル化ポ リビニルアルコール来樹脂を配合してなる組成物が、 水溶性海藻系多糖類と水沼性アセトアセチル化ポリ ビニルアルコール系樹脂との乾燥固形分の合計量に 対するアセトアセチル基の含有率が3×10~~5 ×10° m wol/sとなるように配合したものであ る特許請求の範囲が(1)項記載の製造法。

- (3) 水溶性海藻系多糖類がアルギン酸及び/又はアル ギン酸アルカリ金属塩である特許請求の範囲第(1) 項又は第 (2) 項記載の製造法。
- (4) 水溶性海藻系多糖類に水溶性アセトアセチル化ポ リピニルアルコール来樹脂を配合してなる組皮物を 職難状又は職難シート状に皮形したのち、活性光線 を照射することを特徴とする水溶性排藻系多糖類を 主成分とする耐水性のすぐれた繊維又は繊維シート の製造法.
- (5) 皮形をれた繊維決又は繊維シート状物の含水率が 乾量基準で20重量%以上の状態で活性光線を照射 する特許請求の範囲第(4)項記載の製造法。
- (6) 水溶性海藻系多糖類に水溶性アセトアセチル化ポ リピニルアルコール系樹脂を配合してなる組成物が、 水溶性海毒系多糖類と水溶性アセトアセチル化ポリ ピニルアルコール来樹脂との乾燥固形分の合計量に 対するアセトアセチル菇の含有串が3×10°~5 × 10 1 m mol/sとなるように配合されたものであ る特許請求の範囲第 (4) 項又は第 (5) 項記載の 製造法.

(7) 水溶性海藻系多糖類がアルギン酸及び/又はアルギン酸アルカリ金属塩である特許請求の範囲的(4)項、第(5)項又は第(6)項記載の製造法。

### 3. 発明の詳細な説明

### [産業上の利用分野]

本発明は、水溶性海藻系多糖類を主成分とする機能又 は機能シートの製造法に関するものであり、詳しくは水 溶性海藻系多糖類を主成分とする耐水性のすぐれた機能 又は機能シートを解案や生体に対して有害な手段を用い ることなく製造する方法に関する。

### 【從米の技術】

水溶性海藻系多糖類を不溶化して形成する繊維、特に アルギン酸(塩)からなる機能は古くから知られており、 アルギン酸ナトリウムの水溶液をカルシウムなどの多価 金属の水溶性塩の溶液中で紡糸することによって水に不 溶性のアルギン酸繊維が得られている。 (大有機化学, 20巻,228~229頁,昭和34年刊行)。 更に、 この不溶性繊維を抄続する前、あるいは抄紙後、アルカ リ塩水溶液で処理して部分的に水溶化することにより繊

継シートを酵素や生体に対して有害な手段を用いることなく、耐水化すること ―― 水に対する不溶性の向上、湿潤強度の向上あるいは湿潤時における繊維間結合の向上、皿も湿潤強度の向上 ―― が強く求められている。

従来、アルギン酸繊維自体を不溶化する方法としては、 カルシウムなどの多価金属イオンを含む水溶液で処理し、 不溶性の塩を形成する方法が知られているが、アルギン 酸繊維系シートにおける繊維閉結合の強化方法について は全く知られていない。

一般に、水溶性高分子の耐水化方法は、当該高分子に 契稿性を有する官能基を導入する方法、当該高分子に適 合した架橋剤を用いる方法などの化学的方法、並びに熟 処理、放射線処理、疎水性物質による表面処理などの物 理的方法など数多くの方法が知られている。

# [発明が解決しようとする問題点]

しかしながら、アルギン酸機能の耐水化に上記の多価 金属塩類を用いた場合には、水不溶性と力学的性質のバ ランスが取りにくいこと、金属イオンの配位には限界が あるという基本的な問題がある。即ち、水不溶性の向上 のために上記多価金属イオンの含有率を増していくと、 推開結合を形成させてアルギン酸紙が得られている(U SP 2.600,504)。

これらのアルギン酸機能又は複雑シートは ① 吸湿、 吸水性が大きく、従って ② 急速な乾燥を行うとカール、 提れが起こる。 ③ 乾燥時の引張強度、弾性率が低く、 又湿潤時の引張強度は著しく低い ④ 耐候性が低くもろ くなる、などの欠点があることが知られている。(小林: 蛋白質 核酸 酵素, 31(11) 1066~1077)。

一方、水溶性海藻系多糖類は、その特性である水溶性、 ゲル形成能、酵薬や生体に対する無溶性を活用して炭来 から微生物の培養基材、固定化酵素用担体として実用さ れている。

起近、水溶性溶藻及多糖類、特にアルギン酸類からなる機能又は繊維シートの生体適合性のある傷剤被履材、酵素又は微生物の固定化担体、更にバイオセンサー、バイオチップなど新しい機能性材料としての用途が注目されている。(例えば、小林 : 化学と工業 39(7)521~523、蛋白質 核酸 酵素 31(11)13

これらの新しい応用分野では、アルギン酸機維又は提

特に乾燥状態における繊維自体は硬くもろくなり、力学 的性質は低下すると同時に繊維開結合性も低下してシー トの湿潤強度が低下する可能性がある。更に、乾燥後の 該繊維または繊維シートの著色が顕著であったり、不透 助化したり、金属の種類によっては酵素又は生体に対す る症性が問題となる場合もある。

又、一般の水溶性高分子の耐水化方法として知られている契橋性を有する官能基を予めアルギン酸等にその水溶性又は加工性を損なうことなく導入することは、容をしても経時的に増結又ははでなく、又仮に導入できたとしても経時的に増結又はサル化して加工性を損なうという難点があり、一方架積がまり、化かては繊維シートに形成後、耐水化・などの強を用いる場合、架橋のために特別の触媒、加熱処理が酵素や生体にとって有害なことが多い、などの難点がある。

本発明の目的は、水溶性海藻系多糖類を主成分とする耐水性のすぐれた繊維又は繊維シートを酵素や生体に対して有害な手段を用いることなく、製造する方法を提供することであり、本発明の他の目的は酵素や微生物を含有する耐水性のすぐれた機能又は繊維シートあるいは生

体に対して無害な複雑又は塩雑シートを提供することである。

[問題点を解決するための手段]

本発明者らは、上記の目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、水溶性海藻系多欄類に水溶性のアセトアセチル化ポリピニルアルコール来樹脂を配合してなる組成物を繊維状又は繊維シート状に成形したのち、単に脱水乾燥するだけで耐水性のすぐれた极難又は繊維シートが得られること、又脱水乾燥に歩行してあるいは脱水乾燥の過程で活性光線処理を行うことによって、より容易に耐水化効果、特に繊維シートにあっては繊維問結合強度の向上効果が得られることを見出して、本発明を完成するに到った。

### [作 用]

本発明でいう水溶性海藻系多糖類とは、アルギン酸及びその水溶性塩類、寒天、カラギーナン類及びこれらの 2 種以上の混合物である。

これらの中では、アルギン酸(塩)類が機能形成性に すぐれているため、特に有用性が高い。

本発明における水溶性のアセトアセチル化ポリピニル

ル基の含有率5モル%、ケン化度99モル%のアセトア セチル化ポリビニルアルコールについて急性番性は、

LDso 8 g/Kg 以上 (ラット)

という値が得られている。(生活科学研究所・試験成績 書。昭和59年5月10日付)

本発明において、水溶性海藻系多糖類に対する水溶性のアセトアセチル化ポリビニルアルコール系樹脂の配合単は、耐水化の目的に応じて適宜選択し得るが、特に好ましい配合単は、水溶性海藻系多糖類と水溶性アセトアセチル化ポリビニルアルコール系樹脂との乾燥固形分の合計量に対するアセトアセチル基の含有率が3×10°2、5×10°4 m mol/sとなるように選択される。

組成物中のアセトアセチル基の含有率が低すぎると、 充分な耐水化効果が得られにくく、必要以上に高くして も繊維の耐水化効果及び繊維シートの機能間結合強度の 向上効果は得られず、水溶性海藻果多糖原の特性が失わ れてしまう。

紡糸用のドープは、使用するアルギン酸又はアセトアセチル化ポリビニルアルコール系樹脂の重合度によっても異なるが、通常、上記配合物の固形分が0.1~20

アルコール系樹脂は、好えば特公昭57-45761号公報、特開昭55-137107号公報に記載の方法などで製造されるが、これらの方法に限定されるものではなく、例えば水溶性ポリピニルアルコール系財阻にアセト酢酸エステル類をエステル交換反応させることによっても得られる。

水浴性のアセトアセチル化ポリピニルアルコール系樹 関中のアセトアセチル基の含有率は、0.05モル%以 上で該樹脂の水溶性の限度の範囲で選択し得るが、通常 は0.1~40モル%、なかんずく0.2~20モル%の 範囲から選択することが好ましい。

アセトアセチル基合有率があまりに低いと、耐水化効果が不足して、本発明の目的が適し得なくなり、又必要以上に高くしても耐水化効果は向上せず、しかも水溶性の範囲をはずれることが多くなる。

該アセトアセチル化ポリピニルアルコール来樹脂の好ましいケン化度は、70-100モル%、又好ましい態合度は300~2,000である。

上記の水溶性アセトアセチル化ポリピニルアルコール 系樹脂の生体に対する毒性は低く、例えばアセトアセチ

重量%の範囲に、又ドープの粘度が500~10,00 0 cps/20℃ の範囲に調整される。ドープの固形分限 度が低すぎると紡出液の経固力が不足して、紡糸が困難 となり、一力ドープの固形分濃度が高すぎると高粘度と なり、異物の炉過及び脱泡が困難となると共に曳糸性を 組なう。

ドープの安定性を維持するためにドープの pll は 6~ 11の範囲に調整することが好ましい。

次いで、調整されたドーブは沪過及び脱泡に供きれる。 沪過用沪材としては、綿ネル、焼結金属など任意のもの が使用し得る。脱泡装置としては、高真空下にドープを 琼膜状に流出させる瞬間脱泡機等公知の装置が用い得る。

かくして泥造・脱泡されたドープは、湿式紡糸機に供 給され、紡糸用ノズルを通して凝固液中に紡出される。

様固液としては、通常水銀、マグネシウムを除く多価金属のイオンを0.01~5 g原子/ l 含有する水溶液が利用可能であるが、なかんすく0.1~1.0 g原子/ l の範囲が酵素や生体に対する毒性が小さい点で好選である。

提園液中における筋糸液のドラフト比は、5~50の

銃囲から進択される。

礎間した繊維状物の表面に過剰に付着した機固液を除去したのち脱水乾燥を行う。この脱水乾燥には、特に加熱を必要としないが、乾燥速度を上げるために熱風や減圧を利用しても整支えない。

又本発明においては、乾燥に先行して、あるいは乾燥 過程において活性光線照射を行うことによって、より容 易に繊維自体の耐水化効果が得られる。この活性光線照 射は、被照射体の含水率が20重最%以上、好ましくは 30重量%以上の状態で行うことが有効である。

活性光線の種類としては、電子線、α線、β線、γ線、 X線などの人工光線の他、太陽光も使用可能であるが、 通常は設備の簡易性、作業の安全性などから第外線が用いられる。光源は任意のもので良く、低圧水銀灯、高圧 水銀灯、超高圧水銀灯、カーボンアーク灯、キセノン灯 等がいずれも利用可能である。

本発明の組成物の耐水化に要する照射量は、傾えば 100μmの厚さのシート状であれば、

3 × 1 0 \*~ 3 × 1 0 \* µ W / sec · ca <sup>2</sup> の光量で、0.5 ~ 1 0 秒間程度とするが適当である。

本発明の方法においては、本発明の製造法で得られた 繊維をシート化したのち、該シートの含水率が20重量 %、好ましくは30重量%以上の状態で先に詳述した活 性光線処理を行うことにより、繊維間結合強度の向上、 即ちシートの湿潤強度の向上効果はより容易に得られる。 [効 果]

本発明の製造法によれば、水溶性海窩系多糖類とアセトアセチル化ポリピニルアルコール系樹脂からなる組成物が水溶性であり、酵素や微生物に対する毒性が低いことを利用して酵素、微生物、生化学的診断薬などの水溶性ないし水分散性の機能性物質を該組成物の機能形成時に包括することができ、しかもこれらの包括された機能性物質にほとんど影響を与えることなく耐水化できる。

### [哭 施 例]

次に実施例を挙げて、本発明の製造法を更に具体的に 説明する。以下、「部」又は「%」は特に断わりのない限

即ち、本発明の方法によって得られた繊維は、通常の 天然パルプの紙料調製法、特に叩解処理のような機械的 処理は必ずしち必要でなく、レーヨンや天然繊維の抄紙 のようにステーブルファイバー致にし、その形状を機能 とした、つまりアスペクト比を150以下とすることによって水中に交絡することなく分散が可能であり、 自己接着して充分な乾燥及び湿潤強度を有する機構シートが得られる。

尚、シート化に際しては使用目的に応じて、複数種の 水溶性海藻系多糖類 繊維を混合してシート化することも 可能であり、更に、天然パルプ、レーヨン、ビニロン、 ポリエステル、ナイロンなどの一般繊維、炭素繊維、チ タン繊維、ポロン繊維などの無機繊維又は全属繊維を混 合してシート化してもよい。

り重量基準で示すものとする。

尚、以下の実施例における本発明の「組成物の乾燥園 形分」は次の方法で求めたものである。

# 組成物の乾燥固形分の測定法:

試料1~3g を精秤し (Ag)、110℃の無風乾燥機中で3時間乾燥後、シリカゲル中で放冷し、乾燥後の重量 (Bg) を測定して

| 乾燥固形分 (%) =(B/A)×100 より算出する。

### 実施例1

アルギン酸ナトリウム(君津化学(株)製造 タイプ日)に対して、アセトアセチル化度5モル%、ケン化度9 9 モル%、 重合度1,100のアセトアセチル化ポリピニルアルコールを配合した組成物(乾燥固形分比100:10, 乾燥固形分中のアセトアセチル基含有率0.1 m-aol/s) の乾燥固形分 4%の水溶液を加圧泸過慢、炉紙NO.60(東洋科学産業製)を用いて泸過したのち、湿式紡糸機を用いて新出速度13.7 ml/minで0.1 mmの口径を有する1,000ホールの口金から5%塩化カルシウム水溶液からなる凝固液中に紡出し、7.1 m/min

の速度で考を取りながら 6 0 ℃で乾燥して含水率 3 0 %、 機能径 1 5 μm(風乾)のフィラメントを得た。

得られたフィラメントの一部を更に15時間再空乾燥して「乾燥機能」とした、又、該フィラメントの他の1部を3×10・μW/sec・cm²2秒間の器外線照射を行ったのち、15時間真空乾燥して「UV照射機能」を得た。 これらの「乾燥又は紫外線照射機能」を20℃、65% RHで3日間調湿したのち、下記の方法で乾燥速度及び湿潤強度を求めた。

# <u> 塩脂の乾燥強度及び湿潤強度の測定法</u>:

調温後の複雑の乾燥強度はそのまま、湿潤強度は試料を20℃の水中に30秒間浸液したのち、テンシロンを用いてチャック開距離100mm、引張スピード40mm/ロinで引張試験を行い、各々乾燥強度、濃潤強度を求めた。尚、引張試験における測定のくり返し数は6とした。

### 対照例1

実施例1においてアセトアセチル化ポリビニルアルロールを配合しなかった他は、実施例1と同様にして得た「乾燥又はUV照射」機難の乾燥強度、湿潤強度を測定した。

# シートの乾燥強度及び湿潤強度の測定法 :

撮觀後のシートから測定用のテストピース(巾15 mm, 長を200 mm)を作成し、乾燥強度はそのまま、湿潤強 度は該テストピースを20℃の水中に30秒間浸液した のち、テンシロンを用いてチャック問距離150 mm、引 張スピード100 mm/min で引張強度を測定した。測定 のくり返し数は6とした。

#### 実施例3

実施例2において"実施例1で得られた「乾燥機能」" に替えて"実施例1で得られた「UV照射機能」"を用いた他は、実施例2と同様にして得られた「乾燥シート」 の乾燥強度及び湿潤強度の測定を行った。

この結果を算3表に示す。

#### 対照例2

実施例2において"実施例1で得られた「乾燥機鞋」" に替えて"対照例1で得られた「乾燥機雑」"を用いた 他は、実施例2と同様にして得た「乾燥シート」及び 『UV照射シート」の乾燥強度及び湿潤強度の測定を行っ た。

この結果を築る表にまとめて示す。

以上の結果をまとめて第1表に示した。

#### 突進例2

実施例1で得られた「乾燥誤雑」をギロチンカッターで機能長3mmに切断し、更にスリット巾6milのフラットスクリーンを通過させて、結束した機能を除去した。

この短機能を0.05%のポリエチレンオキサイドを含む水に分散して0.2%の分散被とし、TAPPI標準シートマシンを用いて呼最約50g/m²になるように抄造した。

次いで、プレス脱水したのち、プレス下に105℃」 5分間の乾燥を行って呼量50g/m²の「乾燥シート」 を得た。

又、別にプレス脱水した含水率50%のシート 決物に  $3\times10'\mu$  W / sec·cm², 2 秒間の 架外線照射を行った のち、プレス下に105 C, 5 分間乾燥して坪量50 g /  $u^2$ の「U V 照射シート」を得た。

これらのシートを20℃、65%RHで3時間湿潤したのち、下記の方法で乾燥強度及び湿潤強度を測定した。

これらの結果を主とめて第2表に示す。

## **実施例4-7**

実施例1においてアルギン酸ナトリウムに対するアセトアセチル化ポリピニルアルコールの配合比を乾燥固形比で100:2,100:20,100:40 に変えた組成物、又はアルギン酸ナトリウムに対するアセトアセチル化度10モル%、ケン化度99モル%、重合度1,100のアセトアセチル化ポリピニルアルコールの配合比を100:40とした組成物を用いて、実施例1と同様の方法で各々の組成物から「乾燥繊維」及び「UV照射機維」を得た。

これらの機能から実施例2と同様の方法で得た「乾燥シート」及び「UV照射シート」について乾燥強度及び 湿潤強度を測定した結果を第4表にまとめて示す。

(以下余白)

1 表 (単位:8/4)

	=		実施例 i	対照例1	
	椗	乾燥級維	1.8	1.3	
強	燥	UV照射機維	2.2	1.2	
度	湿	乾燥級鞋	1.4	0.9	
	温	ロV照射機業	1.8	1.0	

(単位: Ke)

<	_	_		乾燥シート	イーマ検照VU
乾	燥	皷	度	4.6	4.6
湿.	超	強	皮	0.5	0.8

(単位: Ke)

			実施例3	対照例2
_	乾	花畑シート	4.2	3.1
強	煙	UVARAT > - 1		3.1
皮	沒	乾燥シート	0.7	0.2
ì	灩	リヤ照射シート	_	0.2

(建度単位 : Ke)

<	_		実 施 例				
			4	5	6	7	
Na-Alm/AA-PVA <sup>D</sup> 配合比			100/2	100/20	100/40	100/40	
		(乾燥圆形分比)		ļ		<u></u>	
AA-PVA "のアセトアセチ			5	5	5	10	
Jr-f	上演	(モル%)					
瓜皮物中のアセトアセチ			0.02	0.2	0,4	0.8	
n ₹	古古名	im (= mol/2)		1		}	
	乾	乾燥シート	3.5	4.5	4.7	4, 3 2	
強	墁	UVER BY >- +	3,6	4_6	4.7	4,723	
准	握	乾燥シート	0,2	0.6	1.0	0.9	
	173	UV開射シート	0.3	1.0	1.5	1.5	

工 蹇 掕 術 院 長日本合成化学工業株式会社

第1頁の続き

尾 松 @発 明

隆 吉

香川県高松市花の宮町2丁目3番3号 工業技術院四国工

業技術試験所内

Ш 筧 蔭 勿発 明者 司

修 @発 明 者 煶

大阪府池田市荘園2丁目6-18 滋賀県草津市野村町759-11